



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 44 07 813 C 1

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 41 M 5/165**  
C 09 B 87/08  
C 09 B 19/00

②① Aktenzeichen: P 44 07 813.7-45  
②② Anmeldetag: 9. 3. 94  
④③ Offenlegungstag: —  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 26. 10. 95

DE 44 07 813 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:  
Stora Feldmühle AG, 40545 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Hilterhaus, Bodo, Dr., 41065 Mönchengladbach, DE;  
Gabel, Günter, Dr., 41747 Viersen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	42 12 827 A1
DE	36 04 343 A1
US	48 88 334
EP	05 73 210 A2

⑤④ Mikrokapseldispersion

⑤⑦ Mikrokapseln einer Dispersion zur Herstellung druckempfindlicher Aufzeichnungspapiere, enthalten als Kernlösungsmittel  
10 bis 30 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Paraffinöls oder  
> 25 bis 60 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen pflanzlichen Öls oder  
15 bis 60 Gew.-% einer Mischung aus 5 bis 30 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Paraffinöls und  
10 bis 55 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen pflanzlichen Öls,  
wobei der Rest aus einem bei Raumtemperatur festen oder halbfesten pflanzlichen Öl besteht;  
das Kernlösungsmittel bei Raumtemperatur flüssig ist und  
das Kapselwandmaterial aus Polyharnstoff besteht.

DE 44 07 813 C 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mikrokapsel-dispersion zur Herstellung von druckempfindlichen Aufzeichnungspapieren, bei der das in den Mikrokapseln enthaltene Kernlösungsmittel einen Farbstoffvorläufer oder eine Farbstoffvorläufermischung und ein bei Raumtemperatur festes oder halbfestes pflanzliches Öl enthält.

Mikrokapseldispersionen der eingangs angegebenen Art und ihre Verwendung sind seit langer Zeit bekannt. Im wesentlichen kommen zwei unterschiedliche Arten von kapselwandbildenden Materialien zum Einsatz, nämlich wasserlösliche kapselwandbildende Materialien, wie z. B. Schweinehautgelatine, Gummi arabicum und wasserunlösliche, wie z. B. Polyisocyanat als eine der zur Herstellung von Polyharnstoffkapseln dienenden Komponenten. Den Mikrokapseldispersionen werden außerdem noch Abstandshalter, z. B. Stärkekörnchen oder Zellulosefasern und ein geeignetes Bindemittel zur Fixierung der Mikrokapseln auf der Papieroberfläche zugefügt.

Aus dem bekannten Stand der Technik ist eine Vielzahl von Vorschlägen bekannt, die geeignete Lösungsmittel bzw. Öle und deren Mischungen zur Aufnahme der Farbstoffvorläuferverbindungen betreffen. Der Einfachheit halber wird diese Mikrokapselkomponente nachfolgend als Kernlösungsmittel bezeichnet.

Aus der DE-A 22 51 350 sind als flüssige Kernlösungsmittel für Farbstoffvorläufer Diphenylalkane, Alkyl-substituierte Diphenylalkane, Diphenylalkene und/oder Alkyl-substituierte Diphenylalkene bekannt. Zur Verdünnung können je Teil des nach jener Schrift erfindungsgemäßen Kernlösungsmittels 3 Teile Verdünnungsmittel, u. a. Paraffinöl, Rizinusöl, Klauenöl, Olivenöl, Sojabohnenöl, Baumwollsaamenöl, Kokosnußöl oder Rapsöl oder organische Lösungsmittel, wie aromatisches Benzin oder Alkylbenzol eingesetzt werden. Durch den Zusatz dieser Verdünnungsmittel sollen die physikalischen Eigenschaften, wie die Viskosität und der Dampfdruck mit dem Ziel einer besseren Handhabbarkeit oder aus Verfahrensgründen verändert werden.

Die DE-A 26 40 197 betrifft eine Zubereitung zur Auflösung von Farbstoffbildnern für druckempfindliche Kopiersysteme, bei denen die Farbakzeptoren aus sauren Harzen bestehen. Nach jener Erfindung wird eine bei Raumtemperatur flüssige Mischung aus partiell hydriertem Terphenyl und Alkylbenzolkomponenten eingesetzt, die ggf. mit bis zu etwa 3 Teilen Verdünnungsmittel für jeden Teil Lösungsmittel versetzt werden kann. Als Verdünnungsmittel werden flüssige Mineralöle bzw. Pflanzenöle, aber auch das bei Raumtemperatur feste Kokosfett genannt.

In jüngeren Entwicklungen wurde in verstärktem Umfang auf pflanzliche, tierische und physiologisch unbedenkliche mineralische Öle zurückgegriffen.

Die EP-A 0 262 569 sieht als Kernlösungsmittel eine Zusammensetzung vor, die zumindest zu 80 Gew.-% aus pflanzlichem, tierischem oder Paraffinöl besteht, wobei ein Farbstoffvorläufer auf Basis eines Triphenylmethanleukofarbstoffes zum Einsatz kommt und das Wandmaterial der Mikrokapseln vor der Mikrokapselbildung wasserlöslich oder wasserdispersierbar ist.

Die EP-A 0 520 639 sieht ebenfalls ein Kernlösungsmittel vor, das ein pflanzliches Öl für eine zur Herstellung von druckempfindlichem Aufzeichnungspapier einzusetzende Mikrokapsel enthält. Als weiterer Bestandteil wird in dieser Zusammensetzung noch eine Ester-

komponente einer nicht aromatischen Monocarboxylsäure mit gesättigter oder ungesättigter gerader oder verzweigter Kohlenwasserstoffkette mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen in der Kette vorgesehen.

Im Gegensatz dazu schlägt die EP-A 0 573 210 ein Kernlösungsmittel vor, das die vorgenannte Esterkomponente nicht enthält, wobei das als Kernlösungsmittel vorgesehene Pflanzenöl einen Erweichungsbereich von ungefähr 20 bis 25 Grad aufweist und zu mindestens zum überwiegenden Teil aus einem pflanzlichen Öl besteht, das in diesem Temperaturbereich fest oder halbfest ist. Dieser Vorschlag ist jedoch noch nicht frei von Nachteilen.

Wie Versuche gezeigt haben ist Polyisocyanat als für die Herstellung von Polyharnstoffkapseln einzusetzende Komponente auch in bei Raumtemperatur festen oder halbfesten pflanzlichen Ölen löslich oder zumindest hervorragend dispergierbar, so daß auf die bisher zur Auflösung dieser Komponente für erforderlich gehaltenen organischen Lösungsmittel, wie z. B. Isopropyl-naphthalin, verzichtet werden kann. Jedoch haben von den Erfindern der vorliegenden Anmeldung durchgeführte Untersuchungen ergeben, daß in einem Temperaturbereich nahe der Raumtemperatur feste oder halbfeste Kernlösungsmittelmischungen bei der Herstellung von Kapseln aus Polyharnstoff zu Produktionsstörungen führen können. Diese Nachteile treten bei der Herstellung von Mikrokapseln im Labormaßstab unter Verwendung von Rührgefäßen nicht auf, machen sich jedoch sofort bemerkbar, wenn im kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Herstellungsbetrieb eine im wesentlichen aus Dispergierkopf, Kühleinrichtung und diese Elemente verbindenden Rohrleitungen bestehende Dispergiereinheit zum Einsatz kommt, in der die gebildeten Kernlösungsmitteltröpfchen durch Rohrleitungen vom Dispergierkopf zur Kühleinrichtung geleitet werden. An den mit Kühlwasser beaufschlagten Teilen der Kühleinrichtung kann es dabei zur Erstarrung und in deren Folge zu Absetzungen von einen relativ hohen Erweichungsbereich aufweisenden Ölmischungen kommen. Der Erhalt einer einwandfreien Mikrokapseldispersion wird dadurch nachhaltig beeinträchtigt.

Ausgehend von den erkannten Nachteilen besteht die Aufgabe der Erfindung darin, eine Mikrokapseldispersion zur Verfügung zu stellen, die infolge der eingesetzten Kernlösungsmittelkomponenten eine problemlose Kapselherstellung ermöglicht. Gleichzeitig sollen überwiegend nur Öle vegetativer Herkunft eingesetzt werden. Eine weitere Aufgabe besteht in der Zurverfügungstellung einer Mikrokapsel mit hoher Dichtigkeit, wozu auf Polyharnstoff als in dieser Hinsicht bewährtes Kapselwandmaterial zurückgegriffen werden soll.

Zur Lösung der Aufgabe sieht die Erfindung daher eine zur Herstellung von druckempfindlichen Aufzeichnungspapieren einsetzbare Mikrokapseldispersion vor, bei der das in den Mikrokapseln enthaltene Kernlösungsmittel einen Farbstoffvorläufer oder eine Farbstoffvorläufermischung und ein bei Raumtemperatur festes oder halbfestes pflanzliches Öl enthält, dadurch gekennzeichnet, daß

— das Kernlösungsmittel zu 10 bis 30 Gew.-% aus einem bei Raumtemperatur flüssigen Paraffinöl oder zu > 25 bis 60 Gew.-% aus einem bei Raumtemperatur flüssigen pflanzlichen Öl oder zu 15 bis 60 Gew.-% aus einer Mischung von 5 bis 30 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssigen Paraffinöls und zu 10 bis 55 Gew.-% eines bei Raum-

temperatur flüssigen pflanzlichen Öls besteht und  
 — der Rest ein bei Raumtemperatur festes oder  
 halbfestes pflanzliches Öl ist;  
 — das Kernlösungsmittel bei Raumtemperatur  
 flüssig ist und  
 — das Kapselwandmaterial aus Polyharnstoff be-  
 steht.

Vorzugsweise Ausführungsformen der Mikrokapsel-  
 dispersion nach Anspruch 1 sind in den Patentansprü-  
 chen 2 bis 7 angegeben.

Der in der Beschreibung und in Patentansprüchen  
 verwendete Begriff "Raumtemperatur" bedeutet, daß  
 das Kernlösungsmittel oberhalb 20°C flüssig ist. Mit  
 dem Begriff "flüssig" ist gemeint: fließfähig.

Unter dem in Beschreibung und Patentansprüchen  
 der vorliegenden Anmeldung angegebenen Paraffinöl  
 sind naphthen- oder paraffinbasierte Mineralölproduk-  
 te, z. B. Weißöl und Spindelöl, zu verstehen. Das bereits  
 mehrfach als Kernlösungsmittel vorgeschlagene Chlor-  
 paraffin wird von der vorliegenden Erfindung nicht um-  
 faßt.

Zu Einstellung eines flüssigen Zustandes beim Kern-  
 lösungsmittel genügen von Paraffinöl geringere Zusatz-  
 mengen als von flüssigem pflanzlichem Öl. Wird flüssi-  
 ges Paraffinöl als alleiniger Zusatz zu einem im übrigen  
 aus festem oder halbfesten pflanzlichen Öl bestehenden  
 Kernlösungsmittel verwendet, sind Zusatzmengen von  
 mindestens 10 Gew.-% erforderlich, vorzugsweise von  
 nicht mehr als 20 Gew.-%. Bei Verwendung von flüssi-  
 gen pflanzlichen Ölen liegt die Mindestzusatzmenge bei  
 mehr als 25 Gew.-% und kann bis zu 60 Gew.-% betra-  
 gen. Es sind auch Mischungen von flüssigem Paraffinöl  
 mit flüssigem pflanzlichen Öl einerseits und festem oder  
 halbfesten pflanzlichen Öl andererseits möglich, hier  
 kann auch eine unterhalb 10 Gew.-% liegende Menge  
 an Paraffinöl verwendet werden, der jedoch dann höhe-  
 re Mengen an flüssigem pflanzlichen Öl, als dies bei  
 alleiniger Verwendung von flüssigem Paraffinöl erfor-  
 derlich wäre, zugesetzt werden müssen.

Der Mikrokapseldispersion können Abstandhalter,  
 Bindemittel und Streicheihilfsmittel zugesetzt wer-  
 den. Diese Maßnahmen bilden ebenso wie der Auftrag  
 der Mikrokapseldispersion auf ein geeignetes Streich-  
 rohpapier und das verwendete Auftragsverfahren kei-  
 nen Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

#### Herstellung einer Mikrokapseldispersion

In einer Mischung aus 90 Gew.-Teilen Kokosnußöl  
 (Cocopur der Firma Rau) und 10 Gew.-Teilen Paraffinöl  
 (Weißöl P 1020 der Firma Parafin) wird eine Farb-  
 stoffvorläufermischung, bestehend aus 60 Gew.-Teilen  
 2-phenyl-4-(4-diethylaminophenyl)-4-(4-methoxyphen-  
 yl)-6-methyl-7-dimethylamino-4H-benz.3.1-oxazin  
 (baymicron SN 2601 der Firma BAYER), 20 Gew.-Tei-  
 len eines Farbstoffvorläufers auf Fluorbasis und  
 20 Gew.-Teilen 3,3-Bis(4-Dimethylaminophenyl)-6-Di-  
 methylaminophthalid (CVL) so aufgelöst, daß eine Farb-  
 stoffkonzentration von 6% im Kernlösungsmittel vor-  
 liegt.

Zu 447 g der hergestellten Farbbildnermischung wer-  
 den 71 g Diisocyanat zugegeben und nachfolgend 992 g  
 einer 1%igen Polyvinylalkohollösung (als Emulgierhil-  
 fe) in demineralisiertem Wasser zugegeben. Die herge-  
 stellte Mischung wird in das Vorratsgefäß einer Pilot-  
 verkapselungsanlage überführt. Anschließend wird der  
 durch eine Rohrleitung mit einer Kühleinrichtung ver-

bundene Dispergierkopf der Dispergiereinheit gefüllt  
 und die Dispergierung eingeleitet. Nach Durchleitung  
 der mit Wasser gekühlten Kühleinrichtung verläßt ein  
 Teil der Flüssigkeit über eine Drosselscheibe die Di-  
 spargiereinheit und wird zu einem separaten Rührgefäß  
 geführt, während ein anderer Teil der Flüssigkeit im  
 Kreislauf erneut dem Dispergierkopf zugeführt wird.  
 Dem separaten Rührgefäß wird eine 5,4-%ige Lösung  
 von Diethylentriamin (DET) in demineralisiertem Was-  
 ser und ggf. Entschäumer zugeführt. Die eingestellte  
 Temperatur im separaten Rührgefäß beträgt 25°C. Es  
 bilden sich Kapseln mit einer Größe von durchschnitt-  
 lich 5,1 µm. 8,6% der Kapseln wiesen eine Größe >  
 10 µm auf.

Unter Verwendung der gleichen Farbstoffvorläufer-  
 mischung, wie oben angegeben, jedoch mit einer Ölmi-  
 schung, bei der der Weißöl-Anteil 20 Gew.-Teile betrug,  
 wurde unter den gleichen Verfahrensbedingungen eine  
 Mikrokapseldispersion hergestellt, wobei sich eine  
 durchschnittliche Korngröße von 5,9 µm ergab und  
 15,8% der Mikrokapseln > 10 µm waren.

Nach Versuchsende wurde in keinem der beiden Fälle  
 ein Absetzen der Kernlösungsmittelmischungen an der  
 Kühleinrichtung beobachtet.

Der hergestellten Mikrokapseldispersion wurden 15  
 Gew.-% Zellulosefasern als Abstandhalter und  
 17 Gew.-% — gerechnet als Trockengewichtsteile, be-  
 zogen auf Gesamtstoffgehalt der Mikrokapselst-  
 reichfarbe — einer oxidierten Stärkelösung als Binde-  
 mittel zugesetzt. Anschließend wurde die aufbereitete  
 Mikrokapselstreichfarbe unter Verwendung einer  
 Draht rakelstreichereinrichtung mit einem Auftrags-  
 gewicht von 5,5 g/m<sup>2</sup> auf ein übliches Streichrohpapier  
 aufgetragen und getrocknet. Das hergestellte CB-Blatt  
 wurde in Kontakt mit einem üblichen CF-Blatt beschrif-  
 tet. Es entstand eine gut lesbare Durchschrift mit ver-  
 besserter Lichtstabilität. Weitere Untersuchungen zeig-  
 ten eine verbesserte Dichtigkeit und hohe Lichtstabilität  
 der Kapsel.

#### Patentansprüche

1. Mikrokapseldispersion zur Herstellung von  
 druckempfindlichen Aufzeichnungspapieren, bei  
 der das in den Mikrokapseln enthaltene Kernlö-  
 sungsmittel einen Farbstoffvorläufer oder eine  
 Farbstoffvorläufermischung und ein bei Raumtem-  
 peratur festes oder halbfestes pflanzliches Öl ent-  
 hält, dadurch gekennzeichnet, daß

— das Kernlösungsmittel zu 10 bis 30 Gew.-%  
 aus einem bei Raumtemperatur flüssigen Pa-  
 raffinöl oder zu > 25 bis 60 Gew.-% aus einem  
 bei Raumtemperatur flüssigen pflanzlichen Öl  
 oder zu 15 bis 60 Gew.-% aus einer Mischung  
 von 5 bis 30 Gew.-% eines bei Raumtempera-  
 tur flüssigen Paraffinöls und zu 10 bis  
 55 Gew.-% eines bei Raumtemperatur flüssi-  
 gen pflanzlichen Öls besteht und  
 — der Rest ein bei Raumtemperatur festes  
 oder halbfestes pflanzliches Öl ist;  
 — das Kernlösungsmittel bei Raumtempera-  
 tur flüssig ist und  
 — das Kapselwandmaterial aus Polyharnstoff  
 besteht.

2. Mikrokapseldispersion nach Anspruch 1, da-  
 durch gekennzeichnet, daß das Kernlösungsmittel  
 aus 80 bis 90 Gew.-% eines bei Raumtemperatur  
 festen oder halbfesten pflanzlichen Öls, Rest: bei

Raumtemperatur flüssiges Paraffinöl besteht.

3. Mikrokapseldispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernlösungsmittel aus 60 bis 70 Gew.-% eines bei Raumtemperatur festen oder halbfesten pflanzlichen Öls, Rest: ein bei Raumtemperatur flüssiges pflanzliches Öl besteht.

4. Mikrokapseldispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernlösungsmittel als ein bei Raumtemperatur festes oder halbfestes pflanzliches Öl Kokosnußöl, Palmöl und Palmkernöl oder eine Mischung dieser Öle enthält.

5. Mikrokapseldispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Kernlösungsmittel als ein bei Raumtemperatur flüssiges pflanzliches Öl Rapsöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Olivenöl, Maisöl, Distelöl oder eine Mischung dieser Öle enthält.

6. Mikrokapseldispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß im Kernlösungsmittel eine 2-phenyl-4-(4-diethylaminophenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-7-dimethylamino-4H-benz.3.1-oxazin als Farbvorläufer enthaltene Farbvorläufermischung enthalten ist.

7. Mikrokapseldispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das in den Mikrokapseln enthaltene Kernlösungsmittel bei Temperaturen von mehr als 18°c nicht erstarrt.